

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-278139

(43)Date of publication of application : 27.09.2002

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 9/107

(21)Application number : 2001-083257

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 22.03.2001

(72)Inventor : NAGASE TATSUYA
SOEDA KAORI
SHIRASE AKIZO
YAMAZAKI HIROSHI
YAMADA HIROYUKI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developer capable of stably forming images having no image stain and high image quality over a long period of time and to provide an image forming method using the developer.

SOLUTION: The electrostatic charge image developer comprises a toner obtained by subjecting resin particles containing a specified crystalline ester compound as a release agent in a bonding resin and colorant particles to salting-out/fusion and a carrier obtained by dispersing magnetic powdery particles in a resin. The image forming method includes a step in which a recording material with a toner image formed by development with the electrostatic charge image developer is passed between a heating roller and a pressing roller to fix the toner image.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(2)

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-278139
(P2002-278139A)

(43) 公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	7-コード(参考)
G 0 3 G	9/08	G 0 3 G	2 H 0 0 5
9/087			
9/107		9/10	
		</	

(21) 出願番号	特願2001-83257 (P2001-83257)
(22) 出願日	平成13年3月22日 (2001.3.22)
(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社
(72) 発明者	長瀬 達也 東京都八王子市石川町2870番地コニカ株式 会社内
(72) 発明者	森田 智雄 東京都八王子市石川町2870番地コニカ株式 会社内
(70) 代理人	100078751 弁理士 大井 正彦

(54) 発明の名称 静電荷像現像剤および画像形成方法

(57) 要約

【課題】 画像汚れない高画質の画像を長期にわたり安定的に形成することができる静電荷像現像剤およびこれを用いた画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 静電荷像現像剤は、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させて得られた、当該離型剤が特定の結晶性エラストル化合物からなるトナーと、磁性粒子とを樹脂中に分散せしめてなるトナーとからなる。画像形成方法は、上記の静電荷像現像剤により現像されたトナー像が形成された記録材を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて定着する工程を含む。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂、離型剤および着色剤を含有するトナーと、キャリアとからなる静電荷像現像剤において、

トナーは、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させて得られたものであって、*

一般式 (1) : $R^1-(OCO-R^2)_n$

〔式中、 R^1 および R^2 は、置換基を有してもよい炭素数が1〜40の炭化水素基を示し、 n は1〜4の整数である。また、 R^1 および R^2 は、各々、同一であっても、異なってもよい。〕

【請求項2】 少なくとも樹脂、離型剤および着色剤を含有するトナーと、キャリアとからなる静電荷像現像剤において、

トナーは、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させて得られたものであって、当該離型剤が請求項1に記載の一般式 (1) で示される結晶性エラストル化合物からなるものであり、かつ、形状係数の変動係数が1/6以下であり、価数密度分布における個数変動係数が2/7以下であるトナー粒子からなるものであり、

キャリアは、少なくとも磁性粒子が樹脂中に分散せられたものであることを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項3】 前記トナーは、形状係数が1.2〜1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65重量%以上であるトナーであることを特徴とする請求項2に記載の静電荷像現像剤。

【請求項4】 前記トナーは、角がないトナー粒子の割合が50重量%以上であるトナーであることを特徴とする請求項3に記載の静電荷像現像剤。

【請求項5】 前記トナーは、トナー粒子の静電平均径が3〜8μmであるトナーであることを特徴とする請求項2乃至請求項4のいずれかに記載の静電荷像現像剤。

【請求項6】 前記トナーは、トナー粒子の径径をD(μm)とすると、自然対数lnDを横軸とし、この径径を0.23間隔で複数の階段に分けて得られる個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最細階段に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最細階段の次に順度の高い階段に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であるトナーであることを特徴とする請求項2乃至請求項5のいずれかに記載の静電荷像現像剤。

【請求項7】 少なくとも樹脂、離型剤および着色剤を含有するトナーと、キャリアとからなる静電荷像現像剤において、

トナーは、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させて得られたものであって、当該離型剤が請求項1に記載の一般式 (1) で示される結晶性エラストル化合物からなるトナー粒子の割合が1.2〜1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65重量%以上であり、形状係数の変動係数が1/6以下であるトナー粒子からなるものであり、

キャリアは、少なくとも磁性粒子が樹脂中に分散せられたものであることを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項8】 前記トナーは、角がないトナー粒子の割合が50重量%以上であるトナーであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像剤。

【請求項9】 前記トナーは、トナー粒子の個数平均

(2)

*当該離型剤が下記一般式 (1) で示される結晶性エラストル化合物からなるものであり、

キャリアは、少なくとも磁性粒子が樹脂中に分散せられたものであることを特徴とする静電荷像現像剤。

【化1】

一般式 (1) : $R^1-(OCO-R^2)_n$

〔式中、 R^1 および R^2 は、置換基を有してもよい炭素数が1〜40の炭化水素基を示し、 n は1〜4の整数である。また、 R^1 および R^2 は、各々、同一であっても、異なってもよい。〕

結晶性エラストル化合物からなるものであり、かつ、角がないトナー粒子の割合が50重量%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が2/7以下であるトナー粒子からなるものであり、

キャリアは、少なくとも磁性粒子が樹脂中に分散せられたものであることを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項8】 前記トナーは、形状係数が1.2〜1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65重量%以上であるトナーであることを特徴とする請求項7に記載の静電荷像現像剤。

【請求項9】 前記トナーは、トナー粒子の個数平均径が3〜8μmであることを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項10】 前記トナーは、トナー粒子の径径をD(μm)とすると、自然対数lnDを横軸とし、この径径を0.23間隔で複数の階段に分けて得られる個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最細階段に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最細階段の次に順度の高い階段に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であるトナーであることを特徴とする請求項7乃至請求項9のいずれかに記載の静電荷像現像剤。

【請求項11】 少なくとも樹脂、離型剤および着色剤を含有するトナーと、キャリアとからなる静電荷像現像剤において、

トナーは、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させて得られたものであって、当該離型剤が請求項1に記載の一般式 (1) で示される結晶性エラストル化合物からなるトナー粒子の割合が1.2〜1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65重量%以上であり、形状係数の変動係数が1/6以下であるトナー粒子からなるものであり、

キャリアは、少なくとも磁性粒子が樹脂中に分散せられたものであることを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項12】 前記トナーは、角がないトナー粒子の割合が50重量%以上であるトナーであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像剤。

【請求項13】 前記トナーは、トナー粒子の個数平均

36

(3)

3

粒径が3〜8 μ mであるトナーであることを特徴とする請求項1または請求項1 2に記載の静電荷像現像剤。【請求項1 4】 前記トナーは、トナー粒子の粒径をD (μ m)とするとき、自然対数1 n Dを楕軸とし、この楕軸を0. 2 3間隔で複数の階級に分けて得られる個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最細階級に含まれるトナ 粒子の相対度数(m 1)と、前記最細階級の次に順位の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m 2)との和(M)が7 0％以上であるトナーであることを特徴とする請求項1 乃至請求項1 3のいずれかに記載の静電荷像現像剤。

【請求項1 5】 少なくとも樹脂、離型剤および着色剤*

一般式(1)： R¹-(OCO-R²)_n

(式中、R¹およびR²は、置換基を有しているもよい炭素数が1〜4 0の炭化水素基を示し、nは1〜4の整数である。また、R¹およびR²は、各々、同一であっても、異なっているもよい。)

【請求項1 6】 少なくとも樹脂、離型剤および着色剤を含有するトナーとし、キャリアとからなる静電荷像現像剤により現像されたトナー像が形成された記録材を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて着着する工程を含む画像形成方法において、トナーは、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させて得られたものであって、当該離型剤が請求項1に記載の一般式(1)で示される結晶性エステル化合物からなるものであり、かつ、形状係数の変動係数が1 6％以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が2 7％以下であるトナー粒子からなるものであり、キャリアは、少なくとも感性感粉粒子が樹脂中に分散され、かつ、形状係数が1. 2〜1. 6の範囲にあるトナー粒子の割合が6 5個数％以上であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項1 7】 前記トナーは、形状係数が1. 2〜1. 6の範囲にあるトナー粒子の割合が6 5個数％以上であることを特徴とする請求項1 6に記載の画像形成方法。

【請求項1 8】 前記トナーは、角がないトナ 粒子の割合が5 0個数％以上であるトナーを用いることを特徴とする請求項1 6または請求項1 7に記載の画像形成方法。

【請求項1 9】 前記トナーは、トナ 粒子の個数平均粒径が3〜8 μ mであるトナ であることを特徴とする請求項1 6乃至請求項1 8のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項2 0】 前記トナーは、トナ 粒子の粒径をD (μ m)とするとき、自然対数1 n Dを楕軸とし、この楕軸を0. 2 3間隔で複数の階級に分けて得られる個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最細階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m 1)と、前記最細階級の次に順位の高い階級に含まれるトナー粒子の相対

4

*を含有するトナーとし、キャリアとからなる静電荷像現像剤により現像されたトナー像が形成された記録材を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて着着する工程を含む画像形成方法において、トナーは、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させて得られたものであって、当該離型剤が下記一般式(1)で示される結晶性エステル化合物からなるものであり、キャリアは、少なくとも感性感粉粒子が樹脂中に分散され、かつ、形状係数の変動係数が1 6％以下であることを特徴とする画像形成方法。

【化2】

【請求項2 1】 少なくとも樹脂、離型剤および着色剤を含有するトナーとし、キャリアとからなる静電荷像現像剤により現像されたトナー像が形成された記録材を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて着着する工程を含む画像形成方法において、トナーは、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させて得られたものであって、当該離型剤が請求項1に記載の一般式(1)で示される結晶性エステル化合物からなるものであり、かつ、角がないトナー粒子の割合が5 0個数％以上であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2 2】 前記トナ は、形状係数が1. 2〜1. 6の範囲にあるトナー粒子の割合が6 5個数％以上であることを特徴とする請求項2 1に記載の画像形成方法。

【請求項2 3】 前記トナーは、トナー粒子の個数平均粒径が3〜8 μ mであるトナーを用いることを特徴とする請求項2 1または請求項2 2に記載の画像形成方法。

【請求項2 4】 前記トナーは、トナ 粒子の粒径をD (μ m)とするとき、自然対数1 n Dを楕軸とし、この楕軸を0. 2 3間隔で複数の階級に分けて得られる個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最細階級に含まれるトナ 粒子の相対度数(m 1)と、前記最細階級の次に順位の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m 2)との和(M)が7 0％以上であるトナ であることを特徴とする請求項2 1乃至請求項2 3のい

5

れかに記載の画像形成方法。【請求項2 5】 少なくとも樹脂、離型剤および着色剤を含有するトナーとし、キャリアとからなる静電荷像現像剤により現像されたトナー像が形成された記録材を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて着着する工程を含む画像形成方法において、トナーは、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させて得られたものであって、当該離型剤が請求項1に記載の一般式(1)で示される結晶性エステル化合物からなるものであり、かつ、形状係数が1. 2〜1. 6の範囲にあるトナー粒子の割合が6 5個数％以上であり、形状係数の変動係数が1 6％以下であるトナー粒子からなるものであり、キャリアは、少なくとも感性感粉粒子が樹脂中に分散され、かつ、形状係数が1. 2〜1. 6の範囲にあるトナー粒子の割合が5 0個数％以上であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2 6】 前記トナーは、角がないトナー粒子の割合が5 0個数％以上であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2 7】 前記トナーは、トナー粒子の個数平均粒径が3〜8 μ mであることを特徴とする請求項2 5または請求項2 6に記載の画像形成方法。

【説明の詳細な説明】

【0 0 0 1】 【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば複写機、プリンタ等に用いられる静電荷像現像剤およびこれを用いた画像形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 現在、例えば電子写真法等で使用される静電荷像現像剤として、キャリアとトナーからなる二成分現像剤が広く利用されている。このような二成分現像剤を構成するキャリアとしては、例えば、鉄、マグネサイト、フェライト等の磁性体よりなるキャリア、これらの磁性体よりなるコア粒子に樹脂被覆層が形成された樹脂被覆キャリアが知られている。

【0 0 0 3】 一方、トナーとしては、トナ 画像の高画質化を図るために小粒径化の要請があり、従来において粉砕法によって製造される粉砕トナーが広く利用されていたが、粉砕トナーと比較してトナ を小粒径化するために必要なエネルギーが少なく、しかも、粉砕に伴う微粉の発生しないことから、重合法によって製造される、いわゆる重合トナ ーが有用なものとされて

(4)

6

いる。ここに、重合法トナ ーとして、例えば懸濁重合トナ ーや会合型トナ ーが知られており、会合型トナ ーは形状の調節が見えである点で好ましい。

【0 0 0 4】 しかしながら、樹脂粒子と着色剤粒子とを会合させることにより得られる会合粒子(着色粒子)は、不定形で滑面を有する形状であることから、角部分に電荷が集中しやすい、その結果トナ ーの帯電性が不均一となり、結局、長期にわたって安定した画像を形成することができず、という問題がある。

【0 0 0 5】 一方、転写紙等の記録材に形成されたトナ ー像を定着する方式として、当該トナ ー像が形成された記録材を、加熱ローラーと加圧ローラーの間に通過させて定着する熱ロール定着方式が広く利用されている。

【0 0 0 6】 然るに、熱ロール定着方式においては、溶融状態のトナ ーが加熱ローラーに付着するオフセット現象により、画像劣化が発生しやすいという欠点がある。そのため、トナ ーに離型剤を添加することにより、トナ ー自体に離型性を付与して定着性を改良することが広く行われている。離型剤を添加するに際しては、離型剤がトナ ー粒子の表面に偏在しにくいものであるため、多量あるいは細かく分散した状態で添加することが必要である。重合法により得られるトナ ーに離型剤を添加する方法としては、樹脂粒子と離型剤粒子とを会合させる方法とされている。

【0 0 0 7】 しかしながら、この方法では、樹脂粒子と離型剤粒子との会合粒子から離型剤が遊離し、この離型剤がキャリアなどの有機被覆電材に附着して、帯電性を低下させるばかりか、得られる会合粒子内に十分な量の離型剤を導入することができず、また、形成される会合粒子間において、離型剤の含有量にバラつきが生じ、トナ ー全体として十分な離型性を発揮することができない、という問題がある。特に、結晶性エステル化合物、いわゆるエステル系ワックスを離型剤として用いる場合には、当該エステル系ワックス自体が低分子構造であり、いわゆるポリオレフィン系ワックスに比して、分子鎖の絡み合いが少ないため、このような問題が顕著に現れる。

【0 0 0 8】 また、トナ ーを利用する画像形成方法においては、初期画像の高画質化の要請、並びに繰り返し使用に伴う画質低下および画像不良発生の防止といった課題がある。例えば、離型性の低下、樹脂内残性の低下、画像濃度変化、濃度ムラ、カブリ等の問題を解決する必要がある。これら問題の大きな要因として、トナ ー帯電率の制御の難しさ、不安定性がある。このトナ ー帯電率は帯電率差を利用しているため、その制御、安定化はきわめて難しい。これらの問題に対しては、トナ ーの結着樹脂、樹脂制御剤、外添剤、その他添加剤等による多くの提案がなされ、列挙にいとまがない。しかしながら、トナ ーを使用する画像形成工程の性能および信頼性の向上にとまない、さらなる高画質化および信頼性の

60

(7)

12

樹脂粒子を形成させ、その樹脂粒子中に磁性粉が分散された状態の磁性キャリアが得られる。更に、この製造方法における中間段階、すなわちガル草態の時点で非磁性成分を添加することにより、磁層構造のキャリアを形成することもできる。

【0035】樹脂分散型キャリアにおける磁石粉の含有割合は、所望の磁化率にもよるが、概ね50～90質量%である。この磁化体の飽和磁化は、測定磁場が3000 (1000/4π・A/m) の場合に30～80Am/2/kgであることが好ましく、この範囲を超えると、磁化が揃いために現像剤の應力が硬くなり、現像における磨過力が過剰となるため、現像剤の劣化が速くなり、また、この範囲未満の場合には、得られる磁力が過小となるため、キャリアの飛散が生じ、キャリア付着による画像欠陥や感光体のキズの発生が起こりやすい。

【0036】また、上記磁性粉の形状散化は、測定磁場が3000 (1000/4π・A/m) の場合に10Am²/kg以下であることが好ましい。殊に磁化が高い場合には、常磁化するためにはキャリアの應力が不良となり、現像ムラなどが発生する原因となる。

【0037】本発明においては、キャリアの径径は、体積平均径径で20～80μm、好ましくは20～60μm、さらに好ましくは25～55μmである。なお、体積平均径径(Dv)に対する個数平均径径(Dn)の比率(Dv/Dn)は1.5以下が好ましく、更に好ましくは1.3以下である。このように、径径分布がシャープであるキャリアによれば、帯電性の均一性が良好となり、長期間にわたって安定した画像を形成することができる。

【0038】キャリアの径径は、レーザ回折式径径分布測定器を使用して測定することができ、そのような測定装置の具体例としては、例えばHELOS (シンパチック社製)などを挙げることができる。

【0039】キャリアの構成に用いられる磁性粉は、時に限定されるものではなく、従来、この種の用途に用いられているものをそのまま使用することができ、磁性体としては、磁性体の元素あるいはそれらを含む合金または化合物であり、マグネサイト、マグネサイト、フェライトなどの化合物、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属やこれらの合金を挙げることができる。

【0040】磁性粉自体の形状としては、球形、八面体、立方体などがあるが、本発明においては、球形の磁性粉を好適に使用することができ、この場合には、樹脂に対して良好な分散性が得られる。ここに、球形磁性粉とは、非磁性電子顕微鏡あるいは透過型電子顕微鏡を使用して測定されるその長軸と短軸の比率が0.9以上のものをいう。また、磁性粉の粒子は、数平均一次粒子径が0.01～1μmのものが好ましく、更に好ましくは0.01～0.5μmである。この径径は、透過型電子顕

13

微鏡で測定された値である。本発明に好ましく用いることができる磁石粉の具体例としては、例えばEPT-500、EPT-1000、MAT-305 (戸田工業社製)、BL-100、BL-500、RB-BL、BL-SP (チタン工業社製)、その他を挙げることができる。

【0041】以上のようにして得られるキャリアの径径は、体積平均径径で10～100μmであることが好ましく、より好ましくは25～80μm、さらに好ましくは35～70μmである。体積平均径径が10μmより小さい場合には、キャリア粒子が感光体に付着しやすくなり、画像の悪い画像を形成することが困難となる。一方、体積平均径径が100μmより大きい場合には、想像スリープ上に形成される磁気ブラシが密になり、画像の悪い画像を形成することが困難となる。ここに、キャリアの体積平均径径は、走査型電子顕微鏡によりキャリア粒子を250倍に拡大した写真を撮影し、この写真に基づいて当該キャリア粒子の最大長軸径を測定し、この測定を500個のキャリア粒子について行い、それらの平均値を算出ることにより得られたものである。

【0042】キャリア粒子の径径分布は、25μm未満のキャリア粒子が15質量%以下、25μm以上37μm未満のキャリア粒子が1～35質量%、37μm以上44μm未満のキャリア粒子が3～70質量%、44μm以上63μm未満のキャリア粒子が2～70質量%、63μm以上75μm未満のキャリア粒子が4.5質量%以下、75μm以上のキャリア粒子が20質量%以下であることが好ましい。粒度分布が上記範囲を満足することにより、キャリア粒子間における帯電性および磁気特性のバラツキを少なくすることができ、画像の悪い画像を長期にわたって安定的に形成することができる。この粒度分布は、開口部が25μm、37μm、44μm、63μm、75μmの標準篩を使用し、開口部の大きい順に篩を重ね、その最上部に100.0gのキャリアを入れる。ついで振動機により、水平旋回数=285回/分、振動回数=150回/分の条件で15分間攪拌し、各篩の残量及び最下層より流出した質量を測定することにより得られたものである。

【0043】キャリアの抵抗は、10⁶Ωcm以上であることが好ましく、さらに好ましくは108Ωcm～1

(8)

14

013Ωcmである。キャリアの抵抗が10⁶Ωcm未満である場合には、キャリア粒子に対する感光体表面からの電荷の注入によるキャリア付着が発生しやすくなり、画像の悪い画像を形成することが困難となる。ここに、キャリアの抵抗の測定方法は、以下のとおりである。すなわち、測定サンプルの断面積を1cm²として、キャリア1gを測定材料として当該測定セルに入れて、その高さ(h)を測じ、1kgの荷重を測定材料が充填されたセルに加え、上部電極と下部電極の間に電圧(V)を印加し、流れる電流(i)を測定して抵抗を下記式を用いて求めた。なお、電流値としては電圧を印加してから30秒後の値を使用した。さらに、測定環境条件は常湿常圧環境(20℃/50%RH)である。

【0044】

【数1】キャリアの抵抗[Ωcm]= V/(i×h) 【0045】本発明の現像剤を構成するトナーは、結着樹脂と着色剤と難型剤とを含有するトナーであって、結着樹脂中に難型剤を含有する樹脂粒子と、着剤粒子とを相析・融着させて得られる会合型のトナー粒子により構成される。

【0046】トナーを構成する難型剤は、上記一般式

(1)で示される結晶性エステル化合物(以下、「特定」のエステル化合物、という。)からなるものであり、同

えはアルキルとカルボン酸との脱水縮合反応により好

適に合成することができる。

【0047】特定のエステル化合物を示す一般式(1)において、R¹およびR²は、各々、炭酸基を有していてもよい炭化水素基を示す。炭化水素基R¹の炭素数は1～4とされ、好ましくは1～20、更に好ましくは2～5とされる。炭化水素基R²の炭素数は1～40とされ、好ましくは16～30、更に好ましくは18～26とされる。また、炭化水素基R¹および炭化水素基R²は、各々、同一であっても、異なってもよい。また、一般式(1)において、nは1～4の整数とされ、好ましくは2～4、さらに好ましくは3～4、特に好ましくは4とされる。

【0048】特定のエステル化合物の具体例としては、下記式(W1)～(W22)に示す化合物を示すことができる。

【0049】

【化9】

(13)

均一粒粒子径は種類により多様であるが、概ね10～200nm程度が好ましい。

【0075】着色剤は表面改質されたものを使用することもできる。その表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が好ましく用いることができる。

【0076】トナーには、流動性、帯電性の改良およびクリーニング性の向上などの目的で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。これら外添剤としては特に限定されるのではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子及び淨剤を使用することができる。この無機微粒子としては、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機酸化物質を使用することが好ましく、さらに、これら無機微粒子はシランカップリング剤やチタンカップリング剤等によって疎水化処理されていることが好ましい。疎水化処理の程度としては特に限定されるものではないが、メタノールウェットビティが4.0～9.5のものの方が好ましい。ここに、メタノールウェットビティとは、メタノールに対する濡れ性を評価するものである。この方法は、内容量250mlのビーカー中に入れた蒸留水50mlに、測定対象の無機微粒子を0.2g少量し添加する。メタノールを先端が液体中に浸せられてビュレットから、ゆっくり攪拌した状態で無機微粒子の全体が濡れるまでゆっくり滴下する。この無機微粒子を完全に濡らすために必要なメタノールの量をa (ml)とし、場合、下式により疎水化度が算出される。

【0077】

【数2】疎水化度＝ $\{a / (a + 50)\} \times 100$

【0078】また、有機微粒子としては球平均一次粒子径が10～2000nm程度の球形状のものを使用することができ、この有機微粒子としては、スチレンやメチルメタクリレートなどの単体重合体やこれらの共重合体を使用することができ。清剤としては、例えばステアリン酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、オレイン酸の亜鉛、銅、マグネシウム等の塩、パルミン酸の亜鉛、銅、カルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カルシウムなどの塩等の無機脂肪酸の金属塩が挙げられる。

【0079】これらの外添剤の添加割合は、トナーにおいて0.1～5.0質量%、好ましくは0.5～4.0質量%となる割合である。また、外添剤としては種々のものを組み合わせて使用してもよい。

【0080】本発明のトナーを製造する方法の一例としては、(1)無機物を単量体中に溶解して単量体溶液を調製する溶解工程、(2)得られる単量体溶液を水中に分散する分散工程、(3)得られる単量体溶液の水系分散系を重合処理することにより、無機物を含有する樹脂粒子の分散液(ラテックス)を調製する重合工程、(4)塩析/融着工程において、塩析/融着工程に

24

程、(4)得られる樹脂粒子と、前記着色剤粒子とを水系媒体中で塩析/融着させて会合粒子(トナー粒子)を得る塩析/融着工程、(5)得られる会合粒子を水系媒体中より濾別し、当該会合粒子から界面活性剤などを洗浄除去する濾過・洗浄工程、(6)洗浄処理された会合粒子の乾燥工程から構成され、(7)乾燥処理された会合粒子に外添剤を添加する外添剤添加工程が含まれていてもよい。

【0081】(1)溶解工程：無機物を単量体中に溶解する方法としては特に限定されるものではない。単量体への無機物の溶解量としては、最終的に得られるトナーにおける無機物の含有割合が1～30質量%、好ましくは2～20質量%、更に好ましくは3～15質量%となる量とされる。なお、この単量体溶液中に、前記無機開始剤および他の油性性の成分を添加することもできる。

【0082】(2)分散工程：単量体溶液を水系媒体中に分散させる方法としては、特に限定されるものではないが、機械的エネルギーにより分散させる方法が好ましく、特に、無機ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、機械的エネルギーを利用して、単量体溶液を油相分散させることが好ましく、これは、ミニエマルジョン法においては必須の態様である。ここに、機械的エネルギーによる油相分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではないが、例えば「クレアミックス」、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000nmとされ、好ましくは30～300nmとされる。

【0083】(3)重合工程：重合工程においては、基本的に低圧重合法(圧力重合法、懸濁重合法、シード重合法などの遊液重合法)を採用することができる。好ましい重合法の一例としては、ミニエマルジョン法、すなわち、無機ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、機械的エネルギーを利用して単量体溶液を油相分散させて得られる分散液に水性無機開始剤を添加して、ラジカル重合させる方法が挙げることができる。

【0084】(4)塩析/融着工程：塩析/融着工程においては、上記の重合工程により得られる樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を添加し、無機樹脂粒子と、前記着色剤粒子とを水系媒体中で塩析/融着させる。また、当該塩析/融着工程においては、樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子なども重合させることもできる。

【0085】さらに、当該塩析/融着工程においては、無機物を含有する樹脂粒子とともに、これらを含むような樹脂粒子を重合させることもできる。ここに、好適な態様として、無機物を含有する中間分子量の樹脂粒子

25

(MP)と、低分子量の樹脂粒子(LP)と、高分子量の樹脂粒子(HP)と、着色剤粒子とを塩析/融着させる方法を挙げることができる。

【0086】無機物を中間分子量の樹脂粒子(MP)のみに含有させることにより、当該中間分子量の樹脂粒子(MP)による優れた耐オゾン性/定着性が発現されるとともに、高分子量の樹脂粒子(HP)により付与される耐オゾン性および衝撃付き防錆性、低分粒子量の樹脂粒子(LP)により付与される好適な定着性が損なわれることがある。

【0087】塩析/融着工程における「水系媒体」とは、主成分(50質量%以上)が水からなるものをいう。ここに、水以外の成分としては、水に溶解する有機溶媒を挙げることができ、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらのうち、樹脂を溶解しない有機溶媒であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系有機溶媒が特に好ましい。

【0088】塩析/融着工程に使用される着色剤粒子は、着色剤を水系媒体中に分散することにより調製することができる。着色剤の分散処理は、水中で界面活性剤濃度を無機ミセル濃度(CMC)以上にした状態で行われる。着色剤の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、好ましくは「クレアミックス」、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴリンや圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、サンディングタンク一、ゲッツマンミルやダイヤモンドフラインミル等の媒体型分散機が挙げられる。また、使用される界面活性剤としては、前述の界面活性剤と同様のものを挙げることができ。

【0089】なお、着色剤(粒7)は表面改質されている。着色剤の表面改質法は、溶媒中に着色剤を分散させ、その分散液中に表面改質剤を添加し、この系を暴露することにより反応させる。反応終了後、着色剤を濾別し、同一の溶媒で洗浄し過を繰り返した後、乾燥することにより、表面改質剤で処理された着色剤(顔料)が得られる。

【0090】塩析/融着法は、樹脂粒子と着色剤粒子とが存在している水系媒体中に、アルコール金属塩および/またはアルコール金属塩等からなる塩析剤を無機溶媒濃度以上の濃度とにして添加し、次いで、前記樹脂粒子のガラス転移点以上に加熱することにより、塩析を進行させると同時に融着を行う工程である。この工程では、水に無機溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0091】ここで、塩析剤であるアルコール金属塩及びアルコール金属塩は、アルコール金属として、リチウム、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、アルコール塩金属として、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられ、好ましくはカリウム、ナ

(14)

26

トリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムが挙げられる。また塩を塩成するものとしては、塩炭酸、臭素塩、硫酸塩、炭酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

【0092】さらに、前記水に無機溶解する有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等があげられるが、炭素数が3以下のメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールのアルコールが好ましく、特に、2-プロパノールが好ましい。

【0093】塩析/融着工程においては、塩析剤を添加した後に放置する時間(即熱を開始するまでの時間)をできるだけ短くすることが好ましい。すなわち、塩析剤を添加した後、樹脂粒子および着色剤粒子の分散液の加熱をできるだけ速やかに開始し、樹脂粒子のガラス転移温度以上とすることが好ましい。この理由は明確ではないが、塩析した後の放置時間の経過によって、粒子の凝集状態が変動し、粒径分布が不安定になったり、蓄着させたトナーの表面性が変動したりする問題が生ずるからである。即熱を開始するまでの時間(放置時間)は、通常30分以内とされ、好ましくは10分以内である。塩析剤を添加する温度は特に限定されないが、樹脂粒子のガラス転移温度以下であることが好ましい。

【0094】また、塩析/融着工程においては、原則により速やかに暴露させる必要があるが、暴露速度は1℃/分以下とすることが好ましい。暴露速度の上限は、特に限定されないが、急速な塩析/融着の進行による粗大粒子の発生を抑制する観点から15℃/分以下とすることが好ましい。さらに、樹脂粒子および着色剤粒子の分散液が前記ガラス転移温度以上の温度に到達した後、当該分散液の温度を一定時間保持することにより、塩析/融着を継続させることが好ましい。これにより、トナー粒子の成長(樹脂粒子および着色剤粒子の凝集)と、融着(粒子間の界面の消失)とを効果的に進行させることができる。最終的に得られるトナーの耐油性を向上することができ、また、会合粒子の成長を停止させた後に、加熱による融着を継続させてもよい。

【0095】(5)濾過・洗浄工程：この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散液から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子(ケーキ状の集合物)から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、スツェン等を使用している減圧濾過法、フィルタープレス等を用いて行う濾過法などがあり、特に限定されるものではない。

【0096】(6)乾燥工程：この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。この工程で使用する乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、真空乾燥機などを挙げることができ、静置乾燥機、移動式乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機

26

(15)

27

機、槽槽式乾燥機などを使用することが好ましい。乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。【0097】なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、強い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置として、ジェットミル、ハンシェルミキサー、ローベミル、フードプロセッサ等の機械式の解砕装置を使用することができ、る。

【0098】(7) 外添剤の添加工程：この工程は、乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程である。外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラミキサー、ハンシェルミキサー、ナフターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

【0099】本発明に使用されるトナーは、着色剤、隣り型剤およびトナー用材料として種々の機能を付与することのできる材料が加えられたものである。具体的には、樹脂は荷電制御剤等が兼ねたもの、これらの成分は、前述の塩析/沈着段階で樹脂粒子と着色剤粒子と同時に添加し、トナー中に包含する方法、樹脂粒子自体に添加する方法等種々の方法で添加することができる。荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、かつ水中に分散することのできるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪族の金属塩、アルコキシシリル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0100】以上のように、本発明に使用されるトナーは、隣り型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中で塩析/沈着させて得られる会合型のトナーであり、隣り型剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/沈着させることにより、隣り型剤を微細なドメイン構造でトナー粒子(会合粒子)中に存在させることができるとともに、トナー粒子間における隣り型剤の分散状態(分散度・分散量)および表面状態のバラツキを少なくすることができ、る。隣り型剤がキャリアに移行することが抑制され、安定した帯電性が得られる。また、本発明に使用されるトナーは、その製造時から表面に凹凸がある形状を有しており、さらに、樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で沈着して得られる会合型のトナーであるために、トナー粒子間における形状および表面性の差がきわめて小さく、結果として表面性が均一となりやすい。このためにトナー間での沈着性に差異を生じにくく、生産性も良好に保つことができる。

【0101】本発明において使用されるトナーは、形状係数の変動係数が1.6%以下であり、円筒粒度分布における円筒変動係数が2.7%以下であるトナー粒子、角が鋭いトナー粒子の割合が5.0%以上であり、円筒粒度分布における円筒変動係数が2.7%以下であるトナー

28

粒子、あるいは形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が6.5%以上であり、形状係数の変動係数が1.6%以下であるトナー粒子から構成される。

【0102】トナーの形状係数は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【0103】

【数3】形状係数 $= \left[\left(\frac{\text{最大径}}{2} \right)^2 \times \pi \right] / \text{投影面積}$

【0104】ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」(日本電子社製)を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記式に代入して測定したものである。

【0105】本発明において使用されるトナーにおいては、この形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が6.5%以上であることが好ましく、より好ましくは7.0%以上である。この形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が6.5%以上であることにより、転写されたトナー層におけるオフセットが発生しにくくなる。また、トナー粒子が破砕しにくくなることでキャリア等の帯電付与剤粒の汚染が減少し、トナーの帯電性が安定しやすくなる。

【0106】この形状係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えば、トナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、トナー粒子を気相中において衝撃力による溶解しない溶媒中に溶解して付与する方法、トナーを溶解しない溶媒中に添加し旋回流を付与する方法等により、形状係数を1.2～1.6にしたトナー粒子を調整し、これを過渡のトナー中へ本発明の範囲内になるようにトナーを調整する方法がある。また、いわゆる重合法トナーを調整する段階で主成分の形状を制御し、形状係数を1.2～1.6に調整したトナー粒子を同様に通常のトナーへ添加して調整する方法がある。上記方法の中で重合法トナーが製造方法として簡便である点と、粉砕トナーに比較して表面の均一性に優れる点等が好ましい。

【0107】トナーの形状係数の変動係数は下記式から算出される。

【0108】

【数4】形状係数の変動係数 $= (S_1 / K) \times 100$ (%)

【0109】式中、 S_1 は100個のトナー粒子の形

状係数の標準偏差を示し、 K は形状係数の平均値を示す。】

【0110】本発明に使用されるトナーにおいては、この形状係数の変動係数は1.6%以下であることが好ましく、より好ましくは1.4%以下である。形状係数の変動係数が1.6%以下であることにより、転写されたトナー層(筒体層)の空隙が減少して定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、帯電量分布をよりシャープなものとすることができ、画質が向上する。

【0111】このトナーの形状係数および形状係数の変動係数を、ロット間のバラツキがないように均一に制御するためには、隣り型剤を含有する樹脂粒子(重合体粒子)を融着、形状制御させる工程において、形成されつつあるトナー粒子(着色粒子)の特性をモニタリングしながら画定な工程終了段階で決定する方法が好ましい。そのような測定結果に基づいて、工程条件の制御をするという意味である。すなわち、形状などの測定をオンラインに組み込んで、樹脂粒子と着色剤粒子と水系媒体中で塩析/融着させる際の融着工程で逐次サンプリングを実施しながら形状や粒径を測定し、所望の形状になった時点で反応を停止する。モニタリング方法としては、特に限定されるものではないが、フロッタ粒子像分析装置FPI-A-2000(車庫医用電子社製)を使用することができ、る。本装置は試料板を通過させつつリアルタイムで画像処理を行うことで形状をモニタリングできるとなため好適である。すなわち、反応場よりポンプなどを使用し、常時モニターし、形状などを測定することを言い、所望の形状などになった時点で反応を停止するものである。

【0112】本発明に使用されるトナーの円筒粒度分布および円筒変動係数はコーラクターカウンタTAA-IIあるいはコーラターマールチサイザー(コーラター社製)で測定されるものである。本発明においてはコーラターマールチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース(日科機製)、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コーラターマールチサイザーにおいて使用するアラバチャータとしては100 μm のものをを用い、200 μm 以上のトナーの体積、個数を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。円筒粒度分布とは、粒子径に対するトナー粒子の相対度数を表すものであり、個数平均粒径とは、円筒粒度分布におけるメジアン値を意味するものである。トナーの「円筒粒度分布における個数変動係数」は下記式から算出される。

【0113】

【数5】円筒変動係数 $= [S_2 / D_n] \times 100$ (%)

【0114】式中、 S_2 は円筒粒度分布における標準偏差を示し、 D_n は円筒平均粒径(μm)を示す。】

【0115】本発明に使用されるトナーの円筒変動係数は2.7%以下であることが好ましく、より好ましくは2

(16)

30

5%以下である。円筒変動係数が2.7%以下であることにより、転写されたトナー層(筒体層)の空隙が減少して定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、帯電量分布がよりシャープなものとなり、転写効率が高くなつて画質が向上する。

【0116】トナーにおける円筒変動係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えば、トナー粒子を風力により分散する方法は使用中での分散が効果的である。この散中で分散するトナー粒子径の速いにより生じる、円筒係を制御してトナー粒子径の速いにより生じる沈降速度差に応じてトナー粒子を分別回収し調整する方法がある。

【0117】本発明に使用されるトナーを構成するトナー粒子中、角がないトナー粒子の割合は5.0%以上であることが好ましく、より好ましくは7.0%以上である。角がないトナー粒子の割合が5.0%以上であることにより、転写されたトナー層(筒体層)の空隙が減少して定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、摩擦、破砕しやすいたナー粒子および電荷の集中する部分を有するトナー粒子が減少することとなり、帯電量分布がよりシャープなものとなって、帯電性も安定し、良好な画質を長期にわたって形成できる。

【0118】ここに、「角がないトナー粒子」とは、電荷の集中するような突起またはストレスにより融結し、やせような突起を實質的に有しないトナー粒子をいい、具体的には以下のトナー粒子を角がないトナー粒子という。すなわち、図1(e)に示すように、トナー粒子の長径を L とすると、半径($L/10$)の円弧で、トナー粒子Tの周囲縁に対し1点で円弧に接しつつ円弧をころがした場合に、当該円弧Cがトナー粒子Tの外側に実質的にみださない場合「角がないトナー粒子」という。「実質的にみださない場合」とは、はみ出す円弧が存在する突起が1箇所以下である場合をいう。また、「トナー粒子の長径」とは、当該トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。なお、図1(b)および(c)は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

【0119】角がないトナー粒子の割合の測定は次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真を撮影し、さらに拡大して15.000倍の写真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を100個のトナー粒子について行った。

【0120】角がないトナーを得る方法は特に限定されるものではない。例えば、形状係数を制御する方法として前述したように、トナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機法、またはトナー粒子を溶媒中に溶解して付与する方法、あるいはトナー粒子を熱気流中に噴霧する機法、またはトナー粒子を溶媒中に溶解して付与する方法、あるいはト

(19)

35

流出量が大きくなることから、2.0℃における粘度が1〜100Pa・sのものが好適に使用される。

[0142]

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において「部」とは「質量部」を意味する。

[0143] キャリア製造例1 スチレン-アクリル樹脂100部に対して低粘性0.0部（数平均一次粒子径が0.2μmの特殊低粘性粉）を加え、溶融混練し、ついで粉砕分級することにより、体積平均粒径（D_v）が4.6μm、個数平均粒径（D_n）が3.4μm、D_v/D_nが1.3.5のキャリアを得た。これを「キャリア1」とする。

[0144] キャリア製造例2 ポリエステル樹脂100部に対して低粘性0.0部（数平均一次粒子径が0.15μmの立方状微細粉）を加え、溶融混練し、ついで粉砕分級することにより、体積平均粒径（D_v）が3.5μm、個数平均粒径（D_n）が2.8μm、D_v/D_nが1.2.5のキャリアを得た。これを「キャリア2」とする。

[0145] キャリア製造例3 数平均一次粒子径が0.16μmの球状低粘性100部をトリメトキシシクロシラン1部で処理することにより、処理後粘度を得たこの処理後粘度4.0部と、濃度3.7%のホルマリン7.5部と、フェニール5.0部とを四つ口フラスコに入れ、更に濃度2.5%アンモニア水1.5部と水5.0部を加え、攪拌しながら60分間で85℃まで昇温させ、ついで85℃で120分間硬化反応させることにより、フェニール樹脂中に球状低粘性粉が分散されてなるキャリアを得た。これを「キャリア3」とする。このキャリア3は、体積平均粒径（D_v）が3.3μm、個数平均粒径（D_n）が2.9μm、D_v/D_nが1.1.4のものであった。

[0146] キャリア製造例4 体積平均粒径（D_v）が60μm、個数平均粒径（D_n）が3.9μm、D_v/D_nが1.54の顆粒状フェライトキャリアコア100部に対して、スチレン-アクリル樹脂2部をトルエンに溶解した溶液を噴霧乾燥し、スチレン-アクリル樹脂で被覆したキャリアを得た。これを「キャリア4」とする。

[0147] <トナーの製造>

【高分子量ラテックスMP-1の調製例】攪拌装置、温度センサー、冷却管、薬素導入装置を取り付けた5000mlのセバラフラスコに、アニオン系界面活性剤（ドデシルサルホン酸ナトリウム；SDS）7.08gをイオン交換水2760gに溶解させた界面活性剤溶液（水系媒体）を仕込み、薬素気流下で230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。この界面活性剤溶液に、重合開始剤（過硫酸カリウム；KPS）0.42gをイオン交換水200gに溶解させた炭酸水溶液を加え、温度を75℃とした後、スチレン

50

36

ン11.5、1g、n-ブチルアクリレート4.2、0gおよびメタクリル酸10.9gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下し、この系を75℃で2時間におわり加熱・攪拌することにより、ラテックス（高分子量の樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（HP-1）」とする。このラテックス（HP-1）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は421,000であった。

[0149] 【高分子量ラテックスHP-3の調製例】調製例HP-1において、重合開始剤（KPS）の添加量を0.84gに変更したこと以外は調製例HP-1と同様にしてラテックスを調製した。これを「ラテックス（HP-3）」とする。このラテックス（HP-3）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は316,000であった。

20

[0150] 【高分子量ラテックスHP-4の調製例】調製例HP-1において、過硫酸カリウム（KPS）の添加量を0.84gに変更し、反応温度を90℃に変更したこと以外は調製例HP-1と同様にしてラテックス（高分子量の樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（HP-4）」とする。このラテックス（HP-4）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は193,000であった。

[0151] 【中間分子量ラテックスMP-1の調製例】攪拌装置を取り付けたフラスコにて、上記式（W1-9）で表される化合物（以下、「例示化合物（W1-9）」という。）72.0gを、スチレン383.6g、n-ブチルアクリレート140.0g、メタクリル酸36.4gおよびドデシルメルカフタン5.6gからなる単量体混合液に添加し、80℃に加熱し溶解させて単量体溶液を調製した。一方、攪拌装置、温度センサー、冷却管、薬素導入装置を取り付けた5000mlのセバラフラスコに、アニオン系界面活性剤（SDS）1.6gをイオン交換水2000gに溶解させた界面活性剤溶液（水系媒体）を仕込み、内温を80℃に昇温させた。

40

[0152] 次に、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス」（エム・テクニク（株）製）により、前記界面活性剤溶液（80℃）中に、前記単量体溶液（80℃）を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳状粒子（油滴）が分散された乳化液を調製した。次に、この分散液に、重合開始剤（KPS）19.1gをイオン交換水240gに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水750gとを添加し、この系を80℃にて3時間におわり加熱・攪拌することにより重合反応を行

(20)

37

い、ラテックス（例示化合物（W1-9）を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（MP-1）」とする。このラテックス（MP-1）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は103,000であった。

[0153] 【中間分子量ラテックスMP-2の調製例】調製例MP-1において、単量体混合液を構成するドデシルメルカフタンの量を8.3gに変更したこと以外は調製例MP-1と同様にして、ラテックス（例示化合物（W1-9）を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（MP-2）」とする。このラテックス（MP-2）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は81,000であった。

[0154] 【中間分子量ラテックスMP-3の調製例】調製例MP-1において、単量体混合液への例示化合物（19）の添加量を144.0gに変更し、ドデシルメルカフタンの代わりにn-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステルを5.6g使用したこと以外は調製例MP-1と同様にして、ラテックス（例示化合物（W1-9）を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（MP-3）」とする。このラテックス（MP-3）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は103,000であった。

[0155] 【中間分子量ラテックスMP-4の調製例】調製例MP-1において、例示化合物（W1-9）に代えて、上記式（W21）で表される化合物（以下、「例示化合物（W21）」という。）72.0gを単量体混合液へ添加したこと以外は調製例MP-1と同様にして、ラテックス（例示化合物（W21）を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（MP-4）」とする。このラテックス（MP-4）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は102,000であった。

[0156] 【中間分子量ラテックスMP-5の調製例】調製例MP-1において、例示化合物（W1-9）に代えて、上記式（W18）で表される化合物（以下、「例示化合物（W18）」という。）72.0gを単量体混合液へ添加したこと以外は調製例MP-1と同様にして、ラテックス（例示化合物（W18）を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（MP-5）」とする。このラテックス（MP-5）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は102,000であった。

[0157] 【低分子量ラテックスLP-1の調製例】攪拌装置、温度センサー、冷却管、薬素導入装置を取り付けたフラスコに、アニオン系界面活性剤（SDS）60gをイオン交換水5000gに溶解させた界面活性剤溶液（水系媒体）を仕込み、薬素気流下で230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。この界面活性剤溶液に、重合開始剤（KPS）22.8

60

38

gをイオン交換水200gに溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を80℃に保った状態で、スチレン850g、ブチルアクリレート252g、メタクリル酸98gおよびn-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル82gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下し、この系を80℃で2時間におわり加熱・攪拌することにより、ラテックス（高分子量の樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（LP-1）」とする。このラテックス（LP-1）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は18,000であった。

[0158] 【着色剤分散液Bkの製造例】n-ドデシル硫酸ナトリウム90gをイオン交換水1600mlに溶解し、この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック「モーガル」（キャボット社製）200gを除々に添加し、次いで、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス」（エム・テクニク（株）製）を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液（Bk）」という。）を調製した。この着色剤分散液（Bk）における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散光光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒子径で101nmであった。

[0159] 【着色粒子1Bkの製造】上記の高分子ラテックス（HP-1）3000gと、中間分子ラテックス（MP-1）2500gと、低分子ラテックス（LP-1）600gと、イオン交換水2000gと、着色剤分散液（Bk）1800gとを、温度センサー、冷却管、薬素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5Nの水酸化物ナトリウム水溶液を加えてpHを11.0に調整した。次に、塩化マグネシウム6水和物526gをイオン交換水720mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後には昇温を開始し、この系を6分間かけて90℃まで昇温速度10℃/分で昇温した。

[0160] その状態で「コーター-カウンター-T-A-11」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が6.5μmになった時点で、塩化ナトリウム1150gをイオン交換水7000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、液温80℃の温度にて2時間におわり加熱攪拌することにより、塩析/融着を継続させた。その後、8℃/分の条件で30℃まで冷却し、塩析を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した会合粒子を濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、40℃の温度で乾燥し、着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子1Bk」とする。

[0161] 【着色粒子2Bk〜11Bkの製造】下記表1に示す処方に従って、使用したラテックスの種類（使用量は同じ）、熱処理温度、熱処理時間の少な

(21)

39

くとも1つを変更したこと以外は製造例1 Bkと同様にして離型剤を含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子2 Bk」へ「着色粒子1 Bk」および「比較用着色粒子1 Bk」とする。

【0162】比較用着色粒子1 Bkの製造) アニオン系界面活性剤 (S D S) 0. 5 gをイオン交換水4 0 0 gに溶解させた界面活性剤溶液中に、加熱溶融させた例示化合物 (W19) 1 4 0 gを8 5℃の温度条件下で超*

40

*音波分散させた。この分散液を「離型剤分散液」とする。この離型剤分散液を、着色粒子1 Bkの製造と同様に用いたこと以外は、着色粒子1 Bkの製造と同様に処理することにより、離型剤を含有する着色粒子を得た。この着色粒子を「比較用着色粒子1 Bk」とする。

【0163】

【表1】

着色粒子番号	ラテックス番号	反応温度	反応時間
着色粒子1 Bk	HP-1/MP-1/LP-1	85℃	2時間
着色粒子2 Bk	HP-1/MP-1/LP-1	85℃	4時間
着色粒子3 Bk	HP-1/MP-1/LP-1	85℃	6時間
着色粒子4 Bk	HP-1/MP-1/LP-1	85℃	8時間
着色粒子5 Bk	HP-1/MP-1/LP-1	95℃	1時間
着色粒子6 Bk	HP-1/MP-1/LP-1	80℃	6時間
着色粒子7 Bk	HP-1/MP-1/LP-1	80℃	10時間
着色粒子8 Bk	HP-2/MP-2/LP-1	85℃	4時間
着色粒子9 Bk	HP-3/MP-3/LP-1	85℃	4時間
着色粒子10 Bk	HP-4/MP-4/LP-1	85℃	4時間
着色粒子11 Bk	HP-1/MP-5/LP-1	85℃	4時間
比較用着色粒子1 Bk	HP-1/LP-1	85℃	4時間

【0164】表2に示すように、上記の着色粒子1 Bk ※Mとし、顔料 (C, I, ピグメントブルー1の製造において、着色剤分散液の製造においてカーボンブラックの代わりに染料C, I, ソルベントイエロー9

【0165】

【表2】

着色粒子番号	ラテックス番号	反応温度	反応時間
着色粒子1 Y	HP-1/MP-1/LP-1	85℃	4時間
着色粒子1 M	HP-1/MP-1/LP-1	85℃	4時間
着色粒子1 C	HP-1/MP-1/LP-1	85℃	4時間
比較用着色粒子1 Y	HP-1/(なし)/LP-1	85℃	4時間
比較用着色粒子1 M	HP-1/(なし)/LP-1	85℃	4時間
比較用着色粒子1 C	HP-1/(なし)/LP-1	85℃	4時間

【0166】以上のようにして得られた着色粒子1 Bk ※Mとし、比較用着色粒子1 Y、着色粒子1 M、着色粒子1 C、比較用着色粒子1 Y、比較用着色粒子1 M、比較用着色粒子1 Cの各々について、形状特性および粒度分布特性を測定した。結果を下記表

【表3】

(22)

41

42

着色粒子番号	形状係数	形状係数の変動係数	粒度平均粒径 (μm)	粒度分布の幅変動係数
着色粒子1 Bk	1. 57	13%	6. 3	25%
着色粒子2 Bk	1. 54	14%	6. 4	23%
着色粒子3 Bk	1. 42	14%	6. 8	24%
着色粒子4 Bk	1. 30	13%	7. 3	20%
着色粒子5 Bk	1. 61	19%	6. 2	29%
着色粒子6 Bk	1. 54	13%	7. 0	21%
着色粒子7 Bk	1. 34	12%	6. 8	22%
着色粒子8 Bk	1. 49	13%	6. 7	21%
着色粒子9 Bk	1. 43	14%	6. 7	21%
着色粒子10 Bk	1. 39	12%	6. 8	20%
着色粒子11 Bk	1. 43	13%	6. 5	22%
比較用着色粒子1 Bk	1. 56	19%	6. 9	23%
着色粒子1 Y	1. 54	14%	6. 6	23%
着色粒子1 M	1. 53	14%	6. 4	24%
着色粒子1 C	1. 54	13%	6. 5	23%
比較用着色粒子1 Y	1. 68	16%	6. 8	29%
比較用着色粒子1 M	1. 63	18%	6. 3	29%
比較用着色粒子1 C	1. 69	19%	6. 9	28%

【0168】また、上記の着色粒子についての状況を【0169】表4に示す。【表4】

(23)

43

着色粒子番号	形状係数1.2～1.6の程度%	充填しトナーの充填比率	最大粒度と第二峰値のトナーの和 (個数%)
着色粒子1Bk	8.5%	8.4%	7.2%
着色粒子2Bk	8.2%	8.6%	7.4%
着色粒子3Bk	7.9%	9.0%	7.2%
着色粒子4Bk	6.5%	9.2%	7.8%
着色粒子5Bk	6.1%	4.1%	7.0%
着色粒子6Bk	8.5%	8.8%	7.4%
着色粒子7Bk	7.0%	9.1%	7.1%
着色粒子8Bk	7.5%	8.8%	7.4%
着色粒子9Bk	7.3%	8.6%	8.0%
着色粒子10Bk	8.0%	8.9%	7.9%
着色粒子11Bk	7.5%	8.7%	7.7%
比較用着色粒子1Bk	6.8%	8.1%	7.4%
着色粒子1Y	8.2%	8.6%	7.5%
着色粒子1M	8.1%	8.6%	7.7%
着色粒子1C	8.2%	8.8%	7.4%
比較用着色粒子1Y	6.8%	8.6%	7.4%
比較用着色粒子1M	6.9%	8.8%	7.4%
比較用着色粒子1C	6.8%	8.6%	7.4%

【0170】上記の着色粒子および比較用着色粒子の各々に、疎水性シリカ（数平均一次粒子径が10nm、疎水化度が63のもの）を1.0質量%となる割合で添加するとともに、疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径が25nm、疎水化度が60のもの）を1.2質量%となる割合でそれぞれ添加し、ベンシエルミキサーにより混合してトナー粒子を得た。なお、これらのトナー粒子について、疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンの添加によつては、その形状および粒径は変化しなかった。

【0171】次いで、下記表5に示す処方に従つて、疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンが添加された着色粒子の各々と、上記キャリア1～4のいずれかかとを混合することにより、トナー濃度が5質量%の現像剤を調製した。

【0172】

【表5】

30

(24)

45

現像剤番号	トナー番号	キャリア番号
黒現像剤1	トナーBk1	キャリア1
黒現像剤2	トナーBk2	キャリア1
黒現像剤3	トナーBk3	キャリア1
黒現像剤4	トナーBk4	キャリア1
黒現像剤5	トナーBk5	キャリア1
黒現像剤6	トナーBk6	キャリア1
黒現像剤7	トナーBk7	キャリア1
黒現像剤8	トナーBk8	キャリア1
黒現像剤9	トナーBk9	キャリア1
黒現像剤10	トナーBk10	キャリア1
黒現像剤11	トナーBk11	キャリア1
黒現像剤12	トナーBk1	キャリア2
黒現像剤13	トナーBk1	キャリア3
Y現像剤1	トナーY1	キャリア1
M現像剤1	トナーM1	キャリア1
C現像剤1	トナーC1	キャリア1
比較用黒現像剤1	比較用トナーBk1	キャリア1
比較用Y現像剤1	比較用トナーY1	キャリア1
比較用M現像剤1	比較用トナーM1	キャリア1
比較用C現像剤1	比較用トナーC1	キャリア1
比較用黒現像剤2	トナーBk1	キャリア4
比較用Y現像剤2	トナーY1	キャリア4
比較用M現像剤2	トナーM1	キャリア4
比較用C現像剤2	トナーC1	キャリア4

【0173】<実施例1～13および比較例1～2>以上のようにして得られた黒現像剤1～13、Y現像剤、M現像剤およびC現像剤、並びに比較用の現像剤の各々について、クリーニングにより回収したトナーをリサイクルシステムにより再び現像剤に戻して再使用するトナーリサイクル方式を有するデジタル複写機「7075」

46

(ニニカ（特）製）を用い、温度32℃、相対湿度85%の高温高湿度環境下において、画素率が5%の底稿を5枚間欠印刷にて20万枚印刷する実写テストを行い、1枚目に形成された画像と15万枚目に形成された画像とについて画像濃度の評価を行い、また、1枚目に形成された画像と20万枚目に形成された画像とについてカブリ濃度の評価を行った。結果を表6に示す。

【0174】画像濃度およびカブリ濃度の測定法

画像濃度は、マクベス反射率度計「RD-918」により定着画像のベタ黒部分について画像濃度を測定し、絶対濃度で評価した。カブリ濃度は、マクベス反射率度計「RD-918」により定着画像の白地部分について画像濃度を測定し、記録材の白地部分（反射濃度0.00）に対する相対濃度で評価した。

【0175】上記の実写テストに用いたデジタル複写機は、懸架体のクリーニングがブレード方式によるものである。また、定着装置は、図4に示したような正接方式の加熱走着装置であり、その具体的構成は、下記のとおりである。出筒状のアルミニウム合金からなる芯金（内径4.0mm、肉厚1.0mm、全幅31.0mm）の表面を、PFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）のチューブ（厚み1.20μm）で被覆してなり、中央部にヒーターを内蔵する加熱ローラーと、円筒状の鉄からなる芯金（内径4.0mm、肉厚2.0mm）の表面を、スポンジ状シリコーンゴム（アスカーC硬度18°、厚み2mm）で被覆してなる加圧ローラーとを、150Nの総荷重により当接させて5.8mm幅のニップが形成されている。

【0176】そして、この定着装置の定着温度は、加熱ローラーの表面温度により、設定温度175℃に制御し、印刷の線速を250mm/secに設定した条件で使用した。また、この定着装置は、シリコーンオイルを塗したウェッジ方式の供給方式によるシリコーンオイル給機構を有するものであり、ポリジメチルシリコーンオイル（20℃の粘度が10Pa・sのもの）を0.2mg/A4の塗布量で供給する条件とした。

【0177】

【表6】

36

(25)

47

実施例番号	現象例番号	画像濃度		カブリ濃度
		初期	15万枚後	
実施例1	黒現象例1	1.43	1.38	0.001
		0.002	0.002	0.002
実施例2	黒現象例2	1.44	1.38	0.001
		0.003	0.003	0.003
実施例3	黒現象例3	1.43	1.38	0.001
		0.002	0.002	0.002
実施例4	黒現象例4	1.42	1.39	0.001
		0.002	0.002	0.002
実施例5	黒現象例5	1.43	1.38	0.001
		0.002	0.002	0.002
実施例6	黒現象例6	1.42	1.39	0.001
		0.002	0.002	0.002
実施例7	黒現象例7	1.44	1.39	0.001
		0.002	0.002	0.002
実施例8	黒現象例8	1.44	1.39	0.001
		0.003	0.003	0.003
実施例9	黒現象例9	1.42	1.38	0.001
		0.002	0.002	0.002
実施例10	黒現象例10	1.44	1.39	0.001
		0.002	0.002	0.002
実施例11	黒現象例11	1.42	1.38	0.001
		0.002	0.002	0.002
実施例12	黒現象例12	1.42	1.38	0.001
		0.002	0.002	0.002
実施例13	黒現象例13	1.42	1.41	0.001
		0.001	0.001	0.001
比較例1	比較用黒現象例1	1.42	1.26	0.001
		0.010	0.010	0.010
比較例2	比較用黒現象例2	1.42	1.12	0.001
		0.021	0.021	0.021

【0178】表6の結果から明らかなように、本発明に係る現象例によれば、いずれも優れた画像形成特性が得られるのに対し、比較例1における比較用現象例1では、休止後の1枚目の裏面に定着オフセットの汚れが4万枚以降で発生しており、さらに、紙が擦られた状態でトナーが紙に写る汚れが発生し、実用ではないことが判明した。また、比較用黒現象例1では、15枚目の裏面に画像濃度が非常に低下し、20万枚目の画像でカブリが多く発生しており、比較例2における比較用現象例2では、画像濃度が著しく低下する共にカブリが多く発生している。

【0179】＜実施例14および比較例3～1＞これらの例では、下記の現象例の組合せを用いた。

〔実施例14〕黒現象例1、Y現象例1、M現象例1およびC現象例1の組合せ

〔比較例3〕比較用黒現象例1、比較用Y現象例1、比較用M現象例1および比較用C現象例1の組合せ

〔比較例4〕比較用黒現象例2、比較用Y現象例2、比較用M現象例2および比較用C現象例2の組合せ

上記の組合せによる現象例を使用し、中間転写方式のカラースタックを用い、温度25℃、相対湿度80%の常温高湿度条件下において、フルカラー画像濃度が25%の原稿を連続印刷にて5万枚印刷する実用テストを行い、1枚目と形成された画像と、5枚目と形成された画像とに比べて、色差の評価を行った。結果を表7に示す。色差の評価は、1枚目の形成画像および5万枚目の形成画像各々における二色色（レッド、ブルー、グリーン）のソリッド画像部の色を「Macheth Color」

48

A画像濃度を有するものであり、ボリジフェニールシリコンオイル（20℃での粘度が10Pa・sのもの）を0.6mg/A4の塗布量で供給する条件とした。

【0182】

【表7】

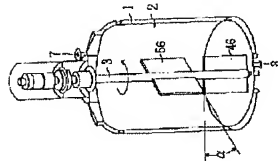
実施例番号	現象例組合せ	色差
実施例14	黒現象例1～C現象例1	1
比較例3	比較用黒現象例1～比較用C現象例1	8
比較例4	比較用黒現象例2～比較用C現象例2	10

【0183】表7の結果から明らかなように、実施例1における本発明のカラー現象例によれば、色差の少ない高品位のカラー画像を長期にわたり安定的に形成することができるとが確認された。これに対して、比較例3および比較例4における比較用カラー現象例では、色差が大きくなり、形成されたカラー画像は色再現性に劣るものであった。特に、比較例4においては、1万枚を超えたあたりで、休止後の1枚目の裏面に定着オフセットの汚れが発生するようになり、さらに、紙が擦られた状態でトナーが転写紙に写る汚れが発生し、実用ではないことが明らかである。

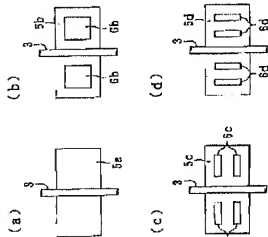
【0184】

【発明の効果】本発明の現象例によれば、階調を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/隠蔽させて得られる会合型トナーと、特定のキャリアにより構成されることにより、離型剤がキャリアに移行して付着することが抑制され、安定した帯電性が得られる結果、画像汚れのない高画質の画像を長期にわたり安定的に形成することができ、本発明の画像形成方法によれば、画像汚れ

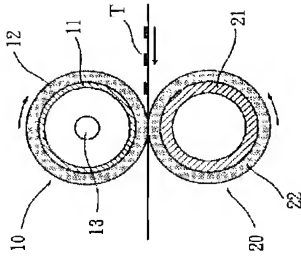
【図2】



【図3】



【図4】



(26)

49

50

のない高画質の画像を長期にわたり安定的に形成することができ、

【図1】(a)は、角のないトナー粒子の投影像を示す説明図であり、(b)および(c)は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示す説明図である。

【図2】電流を形成させる場合に使用される反転装置の一構成例を示す説明図である。

【図3】電流の形状の具体例を示す説明図である。

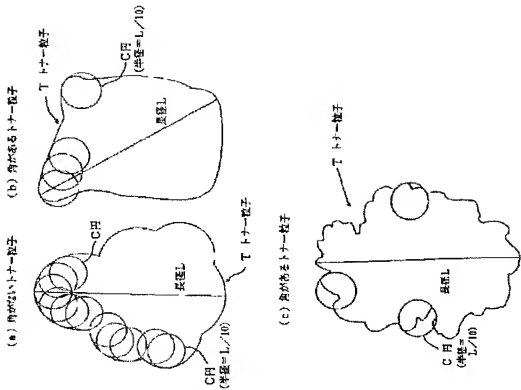
【図4】定着装置の構成例を示す説明用断面図である。

【符号の説明】

- 1 熱交換用のジャケット
- 2 攪拌槽
- 3 回転軸
- 7 上部材料投入口
- 8 下部材料投入口
- 4a, 5a 攪拌翼
- 5b, 5c, 5d 攪拌翼
- 6a, 6b, 6c, 6d 中孔部（スリット）
- a 交差角
- 10 加熱ローラー
- 11 芯金
- 12 被覆層
- 13 加熱部材
- 20 加熱ローラー
- 21 芯金
- 22 被覆層
- T トナー画像

(27)

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 白 勢 明三
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内
- (72)発明者 山 崎 弘
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内
- (72)発明者 山 田 裕之
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内
- Fターム(参考) 2H005 AA06 AA15 AB03 BA03 CA14
CA30 EA05 EA10